

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245854
(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl. C08L 51/00

(21)Application number : 07-037108 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 24.02.1995 (72)Inventor : MATSUDA KAORU
UNO HIROBUMI
TORITANI AKIHIRO
NAKAUCHI JUN

(30)Priority
Priority number : 07 4179 Priority date : 13.01.1995 Priority country : JP

(54) MULTILAYER ACRYLIC POLYMER POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a multilayer acrylic polymer powder having excellent driability by producing a latex of a multilayer acrylic polymer consisting of a flexible polymer layer as the inner layer and a rigid polymer layer as the outermost layer and coagulating the latex in a specified manner.

CONSTITUTION: Specified monomers are polymerized in the presence of an emulsifier being a compound having a group represented by $-PO_3M_2$ or $-PO_2M$ (wherein N is an alkali metal or an alkaline earth metal) to produce an emulsified latex of a multilayer acrylic polymer consisting of at least one flexible polymer layer having a melt initiation temperature of $235^\circ C$ or above and containing a polymer and the outermost layer being a rigid polymer layer containing a polymer having a T_g of $50^\circ C$ or higher it is a homopolymer. This latex is introduced into a coagulant solution comprising an aqueous solution containing 1.8-20wt.% calcium acetate and having a temperature of 90° or higher at a linear velocity of 0.5m/sec or below and is coagulated to obtain the objective polymer powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3217225

[Date of registration] 03.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245854

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 51/00

識別記号 LKS

F I
C 08 L 51/00

技術表示箇所
LKS

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-37108
(22)出願日 平成7年(1995)2月24日
(31)優先権主張番号 特願平7-4179
(32)優先日 平7(1995)1月13日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号
(72)発明者 松田 薫
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
(72)発明者 宇野 博文
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
(72)発明者 烏谷 明弘
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリル系多層構造ポリマー粉体

(57)【要約】

【目的】 乾燥効率に優れ、圧搾脱水押出機等の乾燥方法に適するアクリル系多層構造ポリマーの凝固粉を含む粉体を提供する。

【構成】 アクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスの凝固粉を含むアクリル系多層構造ポリマー粉体であって、乾燥後の凝固粉の粒径212μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、乾燥後の凝固粉の水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が単位重量当たり0.7cc以下である。所定のモノマーを乳化重合して、アクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを製造し、これを凝固剤溶液中に流し込み、凝固させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーの溶融開始温度が235°C以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25°C以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合にT_gが50°C以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得られる凝固粉を含むアクリル系多層構造ポリマー粉体であって、乾燥後の凝固粉の粒径2.12μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、乾燥後の凝固粉の水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が単位重量当たり0.7cc以下であるアクリル系多層構造ポリマー粉体。

【請求項2】 軟質重合体層が、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%およびこれらと共重合可能な少なくとも1つのビニル基を有する単官能性単量体10～60重量%、およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト交叉剤0.1～10重量%および少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量%からなるポリマーを含む請求項1記載の粉体。

【請求項3】 硬質重合体層が、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメタクリレート60～100重量%およびこれらと共重合可能な不饱和単量体0～40重量%からなるポリマーを含む請求項1または2記載の粉体。

【請求項4】 アクリル系多層構造ポリマーの、全量に対する最外層の割合が10～60%重量である請求項1～3のいずれかに記載の粉体。

【請求項5】 アクリル系多層構造ポリマーが、(α)炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種5～70重量%、メチルメタクリレート30～95重量%、およびこれらの単量体成分100重量%に対して0.2～5重量%のグラフト交叉剤および1～5重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる20～30重量%の最内層重合体、(β)炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%、およびこれらの単量体成分100重量%に対して1～3重量%のグラフト交叉剤および0.1～1重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる25～45重量%の中間層重合体、および(γ)メチルメタクリレート85～97重量%および炭素数4以下のアルキルアクリレート3～1*

* 5重量%からなる混合物を重合して得られる3.5～55重量%の最外層重合体、の3層構造からなる請求項1～4のいずれかに記載の粉体。

【請求項6】 メタクリル酸メチル80～100重量%、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～20重量%、およびこれらと共重合可能なビニル系不饱和単量体0～20重量%からなるメタクリル系樹脂をさらに含む請求項1～5のいずれかに記載の粉体。

10 【請求項7】 所定のモノマーを分子中に-PO₂M₁または-PO₂M₂(ここで、M₁はアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す)で表される基を有する化合物を乳化剤として用いて重合して、ポリマーの溶融開始温度が235°C以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度T_gが25°C以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合にT_gが50°C以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを製造し、この乳化ラテックス

20 を、線速度0.5m/秒以下で、濃度1.8～20重量%の酢酸カルシウムを含む水溶液からなる温度90°C以上の凝固剤溶液中に流し込み、凝固させることを含むアクリル系多層構造ポリマー粉体の製造方法。

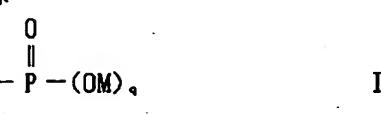
【請求項8】 軟質重合体層のポリマーが、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%およびこれらと共重合可能な少なくとも1つのビニル基を有する単官能性単量体10～60重量%、およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト交叉剤0.1～10重量%および少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量%を用いて重合される請求項7記載の方法。

【請求項9】 硬質重合体層のポリマーが、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメタクリレート60～100重量%およびこれらと共重合可能な不饱和単量体0～40重量%を用いて重合される請求項7または8記載の方法。

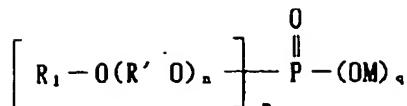
【請求項10】 酢酸カルシウム水溶液の濃度が1.8～5%である請求項7～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 乳化剤が下記一般式〔1〕および〔2〕で表される化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項7～10のいずれかに記載の方法。

〔化1〕



〔化2〕



(ただし、 R_1 はそれぞれ炭素数4～8のアルキル基またはアルケニル基を表し、 R' はそれぞれエチレン基またはプロピレン基を表し、 M はそれぞれアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、 n は4～8の整数であり、 p および q はそれぞれ1または2であり、 $p+q$ は3である)

【請求項12】 ポリマーの溶融開始温度が235°C以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度 T_g が25°C以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合に T_g が50°C以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得られる凝固粉であって、乾燥後に粒径212 μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、水銀圧入法で測定した孔径5 μm以下の空隙体積が単位重量当たり0.7 cc以下であるアクリル系多層構造ポリマー粉体を与えるような凝固粉を、圧搾脱水方法により乾燥させることを含む、顆粒状の多層構造ポリマー粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル系多層構造ポリマー粉体に関する。本発明は、特に、乳化重合物のポリマーラテックスから得られる凝固粉を含み、優れた乾燥特性を有するアクリル系多層構造ポリマーの粉体に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタクリル系樹脂は、優れた耐候性、光沢および透明性を有しているが、一方では耐衝撃性が低いという欠点を有しており、その向上が望まれている。耐候性を保持したまま耐衝撃性を付与するためにはアクリル系エラストマーを導入することが有効な手段であり、これまでにゴム状ポリマー-硬質状ポリマーの2層構造ポリマーや半ゴム状ポリマー-ゴム状ポリマー-硬質状ポリマーの3層構造ポリマー等を混合する方法が知られている（米国特許第3808180号、第3843753号および第4730023号明細書および特開昭62-230841号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらの方針において、メタクリル系樹脂本来の光沢および透明性を犠牲にすることなく耐衝撃性を付与させるためには、多層構造ポリマー中のアルキルアクリレート等のゴム状成分の含有割合を小さくしメタクリル酸アルキルエステルなどの硬質単量体成分の割合を比較的大くすることが必要となる。なぜなら、アクリルエラストマーは温度に対する

屈折率の変化が大きいので、ゴム状成分の割合が多くなると、温度変化により光学特性が損なわれやすくなるからである。従って、このような多層構造ポリマーは、必然的に硬質状のものになり、溶融開始温度が235°Cを超えるような比較的高いものになる。

10 【0004】 一方、多層構造ポリマーは、一般的には乳化重合によって製造され、この乳化ラテックスを凝固した後、脱水乾燥工程を経て得られる。この際、溶融開始温度が比較的高いような硬質状の多層構造ポリマーは、凝固時にラテックス中のポリマー粒子同士の融着が起こり難く、回収した湿润状態でのポリマーの含水率が比較的高くなりやすい傾向がある。その結果、圧搾脱水押出機や流動乾燥機等を用いて乾燥させる際に多くの熱量を要することになり、乾燥効率が低下し、製品コストの上昇を招くことが問題となる。

20 【0005】 そこで、本発明者らは、このような状況に鑑み、ポリマーの溶融開始温度が235°C以上である比較的硬質状のアクリル系多層構造ポリマーの乾燥効率に優れた凝固粉の粉体構造について検討した結果、凝固粉が特定の空隙構造を持ち、かつ、微粉の割合が比較的少ないものが圧搾脱水押出機等の乾燥方法に適し、その乾燥効率に優れていることを見い出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】 従って、本発明は、ポリマーの溶融開始温度が235°C以上であり、かつ、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度 T_g が25°C以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層と、および最外層に単独で重合した場合に T_g が50°C以上であるポリマーを含む硬質重合体層とを有するアクリル系多層構造ポリマーの乳化ラテックスを凝固して得られる凝固粉を含むアクリル系多層構造ポリマー粉体であって、乾燥後の凝固粉の粒径212 μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり、かつ、乾燥後の凝固粉の水銀圧入法で測定した孔径5 μm以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり0.7 cc以下であるアクリル系多層構造ポリマー粉体を提供する。

【0007】 本発明に有用な多層構造ポリマーは、内層に単独で重合した場合のガラス転移温度が25°C以下であるポリマーを含む少なくとも1層の軟質重合体層を有し、また最外層に単独で重合した場合の T_g が50°C以上であるポリマーを含む硬質重合体層を有する。軟質重合体層を構成するポリマーとしては、例えば、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%およびこれらと共重合可能な少なくとも1つのビニル基を有する単官能性単量体10～60重量%、およびこれら単量体成分100重量%に対してグラフト

交叉剤0.1～10重量%および少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量%からなるポリマーがある。このアルキルアクリレートと単官能性单量体の割合は、樹脂組成物の透明性が要求される場合に屈折率により決定される。アルキルアクリレートが40%未満では、得られるポリマーの耐衝撃性が低下し易い。この軟質重合体のTgは、低いほど得られる樹脂組成物の低温時における耐衝撃性が良好になり、単独で重合した場合のTgが25°C以下、さらに好ましくは10°C以下である。

【0008】炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられ、好ましくはn-ブチルアクリレートである。これらは単独でまたは2種以上の組み合わせで用いられる。共重合可能な単官能性单量体の例としては、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどの芳香族不饱和单量体およびフェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなどのビニル单量体が挙げられる。特に屈折率を調整するための单量体としては、スチレンが好ましい。

【0009】グラフト交叉剤とは、官能基の少なくとも1個の反応性が他の反応性と異なるものであり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびフマル酸のアリルエステルが挙げられるが、特にアリルアクリレートおよびアリルメタクリレートが好ましい。また、多官能性架橋剤とは、複数の官能基の反応性が同じものであり、例えば、1,3-ブタジエンジメタクリレートおよび1,4-ブタジオールジアクリレートが挙げられる。

【0010】一方、最外層を構成するポリマーは、単独で重合した場合のTgが50°C以上になる硬質重合体であり、例えば、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメタクリレート60～100重量%およびこれらと共重合可能な不饱和单量体0～40重量%からなるものが挙げられる。炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびn-ブチルメタクリレートが挙げられ、特にメチルメタクリレートが好ましい。また、これらと共重合可能な不饱和单量体の例としては、グラフト交叉剤および多官能性架橋剤を除く上記したすべての单量体のほかに、1,3-ブタジエン、2,3-ブタジエン、ビニルトルエン、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上の組み合わせで用いられる。

【0011】この最外層は、内層部とグラフト結合して、弹性体とマトリックス樹脂との相溶性を向上させ、かつ、弹性体を被覆することによって取扱いを容易にす

る働きがある。そのため、全量に対する最外層の割合は10重量%以上60%重量以下であるのが好ましい。10重量%未満では、マトリックス樹脂との相溶性が悪くなるとともに、弹性体の被覆が不完全になるため、粘着性が大きくなり、取扱い性が悪くなることがある。また、60重量%を超えると、全体に占める弹性体の含有量が少くなり、耐衝撃性の向上効果が発現しにくい。

【0012】なお、本発明における多層構造ポリマーの内層および最外層に関しては、Tgおよび組成が前記の10条件を満たすものであれば任意の構造にすることができる。そのため、内層は少なくとも1層の軟質重合体層をもっていれば、中間層や最内層を有する2層以上の多層構造であってもよい。具体的な構造としては、例えば、内層が軟質重合体層、外層が硬質重合体層の2層構造重合体、または最内層が硬質重合体層、中間層が軟質重合体層、最外層が硬質重合体層である3層構造重合体、または最内層が軟質重合体層、第二層が硬質重合体層、第三層が軟質重合体層、最外層が硬質重合体層である4層構造重合体などが挙げられる。これらのいずれの構造においても、最外層以外の硬質重合体層のTgおよび軟質重合体層のうち1層以外の層のTgは限定されない。

【0013】本発明におけるアクリル系多層構造ポリマーのさらに具体的な例としては、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種5～70重量%、メチルメタクリレート30～95重量%、およびこれらの单量体成分100重量%に対して0.2～5重量%のグラフト交叉剤および1～5重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる20～30重量%の最内層重合体、

30 (β) 炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル单量体10～30重量%、およびこれらの单量体成分100重量%に対して1～3重量%のグラフト交叉剤および0.1～1重量%の多官能性架橋剤からなる混合物を重合して得られる25～45重量%の中間層重合体、および(γ)メチルメタクリレート85～97重量%および炭素数4以下のアルキルアクリレート3～15重量%からなる混合物を重合して得られる35～55重量%の最外層重合体、の3層構造からなるものを挙げることができる。

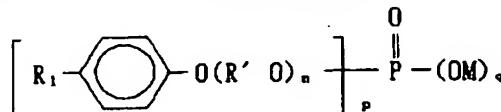
40 【0014】炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、例えば、前述したものがある。また、グラフト交叉剤および多官能性架橋剤も、例えば、前述したものであってよい。本発明におけるアクリル系多層構造ポリマーは乳化重合によって製造され、乳化重合は上記のポリマー構成単位を形成し得る範囲で、任意の单量体組成をもって実施される。

【0015】重合開始の方法は、特に限定されないが、ラジカル重合開始剤として、例えば、ベンゾイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、過酸化水素

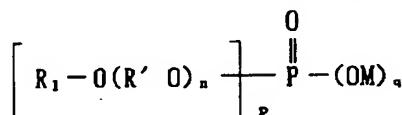
などの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸化合物、過塩素酸化合物、過ホウ酸化合物、または過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレドックス系開始剤を用いて行われるのが好ましい。

【0016】そして、前記単量体および重合開始剤などは、一括添加法、分割添加法、連続添加法、モノマー添加法、エマルジョン添加法などの公知の任意の方法で添加されてもよい。また、反応をスムーズに進めるために反応系を窒素置換するとか、残量単量体を除去するために反応終了後反応系を昇温するとか、特別な触媒を添加するとかの方法がとられてもよい。

【0017】各層のポリマーを形成し得るための重合温度は、各層とともに、好ましくは30～120°C、より好ましくは50～100°Cの範囲である。また、単量体／水の比は、特に限定されず、1/1～1/5程度、通常*



【0021】



* 1/1、5～1/3の範囲であるのがよい。その他、連鎖移動剤、紫外線吸収剤などの、通常重合時に添加する添加剤を用いることができる。

【0018】また、本発明において使用される乳化剤は、特に限定されるものではないが、分子中に $-PO_3M_2$ または $-PO_2M$ （ここで、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す）で表される基を有する化合物を用いるのが、後述する如き酢酸カルシウム水溶液で凝固させることにより得られるポリマーをメタクリル系樹脂に添加した際に、その樹脂組成物を用いて得られる成形品の着色も発生せず、かつ、その樹脂組成物の金属腐食性が小さくなり、好ましい。

【0019】乳化剤の具体例としては、下記の一般式

【1】または【2】

【0020】

【化3】

【0022】（ただし、 R_1 はそれぞれ炭素数4～8のアルキル基またはアルケニル基を表し、 R' はそれぞれエチレン基またはプロピレン基を表し、Mはそれぞれアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表し、nは4～8の整数であり、pおよびqはそれぞれ1または2であり、p+qは3である）で表されるリン酸エステル塩またはそれらの混合物を挙げることができ、表されるリン酸エステル塩またはそれらの混合物があり、好ましいリン酸エステル塩としては、モノ-n-ブチルフェニルベンタオキシエチレンリン酸、ジ-n-ブチルフェニルベンタオキシエチレンリン酸、モノ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸、ジ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸、モノ-n-ヘプチルフェニルベンタオキシエチレンリン酸、ジ-n-ヘプチルフェニルベンタオキシエチレンリン酸、モノ-n-ベンチルオキシヘプタオキシエチレンリン酸、ジ-n-ベンチルオキシヘプタオキシエチレンリン酸、モノ-n-ヘキシルオキシベンタオキシエチレンリン酸またはジ-n-ヘキシルオキシベンタオキシエチレンリン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が挙げられる。かかるアルカリ金属としてはナトリウムまたはカリウムが好ましく、アルカリ土類金属としてはカルシウムまたはバリウムが好ましい。これらのリン酸エステル塩は、それぞれを単独またはそれぞれのモノエステルとジエス

テルとの混合物として使用することができる。

【0023】また、上記のリン酸エステル塩の使用量は、重合させる単量体の種類、重合条件などと密接に関連するので、一概に決定することはできないが、本発明においては単量体100重量部に対して好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部の範囲である。本発明における乳化ラテックスからポリマーを回収する凝固方法としては、特に限定はないが、乾燥効率を高めるためには凝固粉の含水量が少なく、かつ、微粉量が少なくなる方法が好ましい。具体的には、例えば、乳化重合により得られたラテックスを、線速度0.5m/s以下で、濃度1.8～20重量%の酢酸カルシウムを含む水溶液からなる温度90°C以上の凝固剤溶液中に流し込み、凝固させる方法が挙げられる。

【0024】目的とする含水量が少なくかつ微粉の割合が少ない凝固粉を得るための凝固剤溶液の温度は、所望のポリマーを形成し得る単量体の種類、量あるいは攪拌による剪断力などの凝固条件の影響を受けるため一概には決定できないが、一般には90°C以上、好ましくは90°C～100°Cの範囲である。凝固液温度が90°C未満では、凝固粉の含水量が高く、また微粉量が多くなることがある。

【0025】凝固剤の種類も、特に限定されることはないが、含水量を少なくするためには凝析力が比較的大き

なカルシウムイオンを含有する水溶性の化合物が好ましく、酢酸カルシウム水溶液を用いるのがよい。酢酸カルシウム水溶液の濃度は、一般には1.8～2.0重量%、好ましくは1.8～5重量%である。1.8重量%未満では安定してポリマーを回収できない場合や凝固粉の含水率が高くなることがあり、また2.0重量%を超えると酢酸カルシウム溶液の温度変化により酢酸カルシウムが析出することがあり、好ましくない。なお、コストの点から、酢酸カルシウムの使用量は少ない方が好ましい。

【0026】凝固剤としては、他に、硫酸マグネシウムや硫酸アルミニウムを用いることができるが、硫酸マグネシウムによる凝固では凝析力が弱いため、100°C以下の温度では含水量が比較的多いものになる。このため、この方法で含水量を低くするためには、回収した湿润状のポリマーを高温加圧処理する必要がある。一方、硫酸アルミニウムによる凝固では、アルミニウムイオンの凝析力が強いため含水量は比較的少なくなるが、得られるポリマーをメタクリル系樹脂に添加した際に樹脂組成物が黄味を帯びてその光学特性が低下し、また熱着色性の大きいものになる傾向がある。

【0027】回収に用いる酢酸カルシウムを必要に応じて他の酸や塩基と併用することも可能であるが、硫酸塩や炭酸塩などの無機塩と併用する際には未溶解性のカルシウム塩になるので好ましくない。ラテックスを凝固液中に流し込むときの速度も、他の凝固条件の影響を受けるため一概に決定することはできないが、線速度を0.5m/秒以下にしてなるべく低速で凝固液中に流し込み、凝固させるのがよい。線速度が0.5m/秒を超える場合、凝固粉の含水量が比較的多くなり易い。

【0028】乳化ラテックスを凝固して得られた凝固粉（湿润状ポリマー）は、通常、1～100倍程度の水で水洗される。その後、遠心脱水機やデカンタ脱水機により脱水後、圧搾脱水機や流動乾燥機などを用いて乾燥させる。この際の乾燥は、凝固粉の含水量が低いほど乾燥速度が速くなり、効率的である。ここで、問題とされる水は、凝固粉中に存在する大きさが数μm以下の微小空隙に存在する。そのため、凝固粉を乾燥した後の水銀圧入法で測定した孔径5μm以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり0.7cc以下となるものが含水量が少なくなり、乾燥効率に優れている。孔径5μm以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり0.7cc以上のものでは、凝固粉中の含水量が相対的に多くなるため、乾燥速度が遅くなる。

【0029】また、圧搾脱水機を用いて効率的に乾燥させるための凝固粉の性状は、含水量を少なくするだけでなく、凝固粉の平均粒径が大きく、微粉量が少ないことが有効である。具体的には、乾燥後に、上記の空隙構造を有し、かつ、粒径が212μm以下である微粉の割合が40重量%以下となるような凝固粉であるのがよい。乾燥後に粒径212μm以下の微粉の割合が40重

量%超となるような凝固粉では、凝固粉の供給量を上げると圧搾部で脱水された水の滞留が著しくなり、サージング現象が起りやすくなる。そのため、圧搾脱水機への凝固粉の供給が制限され、限界供給量が少なくなる。

【0030】圧搾脱水機による乾燥では、顆粒状で、ハンドリング性に優れる乾燥粉が得られるので、特に好ましい。流動乾燥機による乾燥では、高密度が低くなり易く、粉体としての流動性もよくないことが多く、ブロッキングが起りやすくなる。また、微粉状となるため、飛散し易く、作業性に劣ったり、粉塵爆発の危険性も残されているという問題もある。圧搾脱水による乾燥では、このような不具合を解消し、極めて作業性に優れた顆粒状の粉体が得られる。

【0031】乾燥して得られた多層構造ポリマー粉体は、メタクリル樹脂および必要に応じて安定剤、可塑剤、染料などを加え、ヘンシェルミキサー等で混合後、押出機を用いて200～300°Cで溶融混練するなどの公知の方法で処理することができ、射出成形法等の公知の方法で成形することができる。このとき用いられるメタクリル樹脂の性状については特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチル80～100重量%、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～20重量%、およびこれらと共に重合可能なビニル系不饱和单量体0～20重量%からなるものが挙げられる。炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートの例としては、前述したものがある。

【0032】多層構造ポリマー粉体とメタクリル樹脂との混合の際、その混合比は特に限定されず、場合によってはそのすべてが多層構造ポリマー粉体であってよい。ただし、成形加工性を維持するためには多層構造弹性体の含有量として1～50重量%が好ましい。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。また、実施例中の光学特性およびアイソット衝撃強度の評価は、下記の条件で射出成形して得られる試験片を用いて行った。

【0034】射出成形機：（株）日本製鋼所製、V-17-65型スクリュー式自動射出成形機
射出成形条件：シリンダー温度250°C、射出圧700kg/cm²
試験片サイズ：110mm×110mm×2mm

70mm×12.5mm×6.2mm
1. ポリマーの溶融開始温度は、フローテスターを用い、下記の条件下に測定した。

【0035】

シリンダー圧力：20kgf/cm²
ダイ：L=10.00mm D=1.00mm
50 剪断応力：4.903E5 dyn/cm²

測定開始温度 : 100°C
昇温速度 : 6.0°C/分
余熱時間 : 300秒

2. 含水率 (W_c) % は、湿潤状ポリマー 5 g を 180 °C で 1 時間熱風乾燥して乾燥重量 (W_d) を測定し、式: $W_c = [(5 - W_d) / W_d] \times 100$ を用いて求めた。

3. 平均粒径の測定は、以下の手順で行った。すなわち、湿潤状ポリマーを 75 °C で 24 時間乾燥させて得られた乾燥粉約 10 g を、目開き 6.3 μm, 10.6 μm, 21.2 μm, 30.0 μm, 50.0 μm, 85.0 μm, 140.0 μm および 200.0 μm の篩いを目開きの大きいものを上にして順に重ねたものの最上段に入れて電動振動機によって 30 分間ふるい分けを行った。その後、各段の篩いの上にある粉体重量を測定し、篩いの目開き下を通過した重量を積算し、試料重量に対する粒径平均値を求めた。

4. 微粉の割合は、3 と同じ手順で操作を行い、21.2 μm の篩いを通過した粉体重量から試料重量に対する割合を求ることにより行った。

5. 孔径体積の測定は、湿潤状ポリマーを 75 °C で 24 時間乾燥させて得られた乾燥粉を試料として用いて行った。この試料 (約 0.12 g) をガラス製キャビラリに加え、30 分間脱気して真空状態にした後、キャビラリ中に水銀を充填し、ポロシメーター (アムコ MODE L 2000 型) を用いて測定した。

6. 金属腐食性は、押出ペレット中に鏡面研磨した一般軟鋼を入れ、250 °C で 60 分間保持し、表面を観察し、下記により評価した。

【0036】○……表面の変化なし

△……表面の金属光沢が低下

×……表面の金属光沢が失われた

7. 全透 (全光線透過率) は、ASTM D-1003 に準拠して測定した。

8. 疊価は、ASTM D-1003 に準拠して測定した。

9. YI 値は、ASTM D-1925 に準拠して測定した。

10. アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き) は、ASTM D-256 に準拠して測定した。

11. 流動乾燥特性は、乾燥粉量で 500 g になるように計量した湿潤状ポリマー $\{5 \times (100 + W_c)\}$ g を温風温度 70 °C、風量 71 cm³/秒、温風の吹き出し速度 40 cm/秒の条件で 40 分間乾燥し、その時の含水率を求ることにより評価した。

12. 圧搾脱水押出機における脱水速度は、下記の要領で求めた。

【0037】

圧搾脱水押出機: 東芝機械株式会社製 TEM-1
20 2 軸型方式

バレル口径: 120 mm
スクリュー回転数: 50 ~ 200 rpm
脱水用スリット間隙: 0.2 mm

シリンダー設定温度: C1/C2/C3/C4/C5/C6 = 140/180/180/150/150/150 (°C)

上記の装置は、総数 10 個のバレルブロック No. 1 ~ N 0. 10 を 2 本の各スクリュー軸芯がそれぞれ平行になるように連結固定して構成され、バレル内部には 2 本の

10 同一形状をもつスクリューが互いに噛み合った状態で軸芯を平行にして挿入されている。

【0038】バレルの構成は、図 1 に示す如く、バレルブロック No. 1, 2, 4, 6, 8, 9 および 10 は通常の 2 軸押出機に使用されるものと同一構造であり、格別の構造を有しないバレルブロックからなる。No. 3, 5 および 7 の各バレルブロックの側面には液体のみを通すようなスリット間隔をもつ脱水用スリットが多数形成されている。バレルブロック No. 1 の上面の原料投入口にはホッパーが取り付けられ、ホッパーの上方には原料投入装置が配設されている。

【0039】以上の構成からなるバレルに挿入されるスクリューは、様々な構成が採れるよう、多種のスクリュー構造および長さをもつスクリューブロックおよびニーディングディスクを適宜組み合わせて構成される。本実施例では、各種スクリューブロックとニーディングディスクを組み合わせ、同一構造で全長が 446.5 mm のスクリューを 2 本得ている。

【0040】図 2 は上記スクリューの軸方向構造を示しており、バレルの先端に向けてスクリュー S ブロック長 / リード長 (個数) またはニーディングディスク N ブロック長 / 枚 (個数) が、駆動軸側から長さ調整用の 2 枚の 5 mm の O リング、S 160/160 (5), S 130/130 (3), S 65/130 (1), N 130/7 (1), N 65/5 (1), N 80/7 (1), L 50/100 (4), S 160/160 (2), S 80/160 (1), S 260/130 (1), S 65/130 (1), N 80/7 (1), L 50/100 (1), S 160/160 (2), S 80/160 (1), N 130/7 (1), S 260/130 (1), N 80/7 (5), S 80/160 (2), S 130/130 (1) の順序で結合されている。なお、この記載中、S はスクリューブロックを、N はニーディングディスクを示すとともに、L の付されたブロックはねじれ方向が左回りを意味し、L の付されていないブロックは右回り即ち順方向を意味する。

【0041】かかる構成からなる 2 本一対のスクリューが互いに噛み合った状態で上記バレル 2 に貫通挿入され、その基端は変速機能を備える駆動源に連結される。従って、こうして得られる本実施例の 2 軸押出型脱水機

は、バレルブロックNo. 1の部分が原料投入部、バレルブロックNo. 3, 5, 7が脱液部、バレルブロックNo. 4, 6がニーディングディスクおよび逆スクリューブロックからなる圧搾部を構成している。

【0042】このような二軸型圧搾脱水押出機に、凝固後に遠心脱水して得られた湿潤状のポリマーを原料供給口から供給したとき、バレルブロックNo. 10の出口からフレーク状の溶融したポリマーが得られる。各湿潤状*

脱イオン水	5部
ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート	0.48部
二水塩(以下、ロンガリットという)	
硫酸第1鉄	0.4×10 ⁻⁶ 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2×10 ⁻⁶ 部

得られた混合物を80°Cで15分間保持後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴下し、80°Cに保ったまま1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であった。

【0044】

メタクリル酸メチル54.0%、スチレン5.0% およびアクリル酸ブチル41.0%の混合物	40部
1,3-ブチレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.08部
モノ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレン	1.20部
リン酸ナトリウムとジ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムの1:1混合物	
(以下、乳化剤Aという)	

(B)引き続き、80°Cで、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテック★

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ロ) スチレン	10.0部
アクリル酸ブチル	50.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロバーオキサイド	0.17部
乳化剤A	1.8部

(C)次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を4時間かけて滴下し、さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は☆

(ハ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	57部
アクリル酸メチル	3部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.1部
ノルマルオクチルメルカプタン	0.2部

(D)ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続

*ポリマーの脱水速度は、湿潤状ポリマーの供給量と駆動軸の回転数をバランスを保ちながら上げていったとき安定的にフレーク状のポリマーが得られる上限の供給量を乾燥ポリマー量で示した。

【0043】実施例1

(A)ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後加熱し、内温が80°Cになった時点で下記組成の混合物を投入した。

脱イオン水	5部
ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート	0.48部
二水塩(以下、ロンガリットという)	
硫酸第1鉄	0.4×10 ⁻⁶ 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2×10 ⁻⁶ 部

※テックスの重合率は99%以上であった。

【0044】

メタクリル酸メチル54.0%、スチレン5.0% およびアクリル酸ブチル41.0%の混合物	40部
1,3-ブチレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.08部
モノ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレン	1.20部
リン酸ナトリウムとジ-n-ベンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムの1:1混合物	
(以下、乳化剤Aという)	

★クスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.25μmであった。

【0045】

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ロ) スチレン	10.0部
アクリル酸ブチル	50.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロバーオキサイド	0.17部
乳化剤A	1.8部

★99%以上であり、粒子径は0.27μmであった。

【0046】上記により得られた重合体のラテックスを40L×-①とする。

(ハ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	57部
アクリル酸メチル	3部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.1部
ノルマルオクチルメルカプタン	0.2部

的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。こ

れを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させて、ポリマーAを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0047】実施例2

*

ロンガリット	0.48部
硫酸第1鉄	0.4×10 ⁻⁶ 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2×10 ⁻⁶ 部

得られた混合物を80°Cに15分間保持後、あらかじめ
窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴

下し、80°Cに保ったまま1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であった。

【0048】

メタクリル酸メチル54.0%、スチレン6.0%	40部
およびアクリル酸ブチル40.0%の混合物	
1,3-ブチレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.08部
乳化剤A	1.20部

(B) 引き続き、80°Cで、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間

かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテックスの重合率は★20

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン	5部
(ロ) スチレン	11.0部
アクリル酸ブチル	49.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロバーオキサイド	0.17部
乳化剤A	1.8部

(C) 次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を3時間かけて滴下し、さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は☆

(ハ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	9.5部
アクリル酸メチル	5部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.2部
ノルマルオクチルメルカブタン	0.3部

(D) ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後この温度に30分間保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーBを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0051】次に、この粉体2000gとメタクリル樹脂(アクリベット(登録商標)VH:三菱レイヨン

ロンガリット

* (A) ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後加熱し、内温が80°Cになった時点で下記組成の混合物を投入した。

16

得られた混合物を80°Cに15分間保持後、あらかじめ
窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴

【0048】

メタクリル酸メチル54.0%、スチレン6.0%	40部
およびアクリル酸ブチル40.0%の混合物	
1,3-ブチレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.08部
乳化剤A	1.20部

(B) 引き続き、80°Cで、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間

かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテックスの重合率は★20

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン	5部
(ロ) スチレン	11.0部
アクリル酸ブチル	49.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロバーオキサイド	0.17部
乳化剤A	1.8部

(C) 次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を3時間かけて滴下し、さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は☆

(ハ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	9.5部
アクリル酸メチル	5部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.2部
ノルマルオクチルメルカブタン	0.3部

(D) ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後この温度に30分間保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿潤状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーBを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

実施例3

(A) ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後加熱し、内温が80°Cになった時点で下記組成の混合物を投入した。

0.48部

* (A) ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後加熱し、内温が80°Cになった時点で下記組成の混合物を投入した。

0.48部

硫酸第1鉄	0.4 × 10 ⁻⁶ 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2 × 10 ⁻⁶ 部

得られた混合物を80°Cに15分間保持後、あらかじめ
窒素置換しておいた下記組成の混合物を2時間かけて滴
下し、80°Cに保ったまま1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であった。

【0053】

メタクリル酸メチル33.0%およびアクリル酸メチル67.0%の混合物	40部
1,3-ブチレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.08部
乳化剤A	1.20部

(B)引き続き、80°Cで、上記反応器内に下記組成の混合物(イ)を投入し、15分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ロ)を3時間かけて滴下し、さらに3時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.23μmであった。

【0054】

(イ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ロ) スチレン	11.0部
アクリル酸ブチル	49.0部
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロバーオキサイド	0.17部
乳化剤A	1.8部

(C)次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を3時間かけて滴下し、★

★さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.27μmであった。

【0055】

(ハ) ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5部
(ニ) メタクリル酸メチル	95部
アクリル酸メチル	5部
t-ブチルハイドロバーオキサイド	0.2部
ノルマルオクチルメルカブタン	0.3部

(D)ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、先に製造したラテックスを線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗净しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿润状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流动乾燥機にて乾燥させてポリマーCを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0056】実施例4

反応容器に回収剤として2.6%硫酸マグネシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、実施例2で得られた重合体ラテックスLx-②を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。さらに、上記で得られたスラリーを、加圧処理が可能なGL釜に移し、130°Cで30分間加圧状態に保った。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗净しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿润状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流动乾燥機にて乾燥させた。

てポリマーDを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0057】比較例1

反応容器に回収剤として2.6%硫酸マグネシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、実施例1で得られた重合体ラテックスLx-①を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗净しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿润状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流动乾燥機にて乾燥させてポリマーEを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0058】比較例2

反応容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に75°Cに昇温し、実施例1で得られた重合体ラテックスLx-①を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗净し

ながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿润状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーFを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0059】比較例3

反応容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、攪拌下に90°Cに昇温し、実施例1で得られた重合体ラテックスL-x-①を線速度0.5m/秒以下で連続的に添加し、その後30分間この温度に保持した。室温まで冷却した後ポリマーを脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、白色の湿润状ポリマーを得た。さらにこの湿润状ポリマーを大型ヘンシェルミキサーを用いて攪拌を行い、微小粉碎された湿润状ポリマーを得た。これを圧搾脱水機または流動乾燥機にて乾燥させてポリマーGを得た。この際の凝固粉特性および乾燥特性を表1に示す。

【0060】実施例5~9

乳化剤およびその添加量を表2に示したように変更した以外は、実施例2の操作を繰り返した。結果を表2に示す。

表1

	アクリル系 多層構造ポ リマー粉体	ポリマーの 溶融開始温度 (°C)	凝 固 粉				乾 燥 特 性	
			含水率 (%)	孔径5μm以下 の空隙体積 (cc/g)	平 均 粒 径 (μm)	微粉の 割 合 (%)	圧搾脱水 速 度 (kg/H)	流動乾燥後 の含水率※ (%)
実施例 1	ポリマーA	235	55	0.63	480	26	450	0
	2 ポリマーB	275	56	0.63	340	33	450	0
	3 ポリマーC	275	58	0.65	300	38	400	0
比較例 1	4 ポリマーD	275	35	0.30	320	32	460	0
	ポリマーE	235	85	1.00	460	38	210	17
	2 ポリマーF	235	118	1.20	310	45	180	25
	3 ポリマーG	235	55	0.63	180	65	280	0

※ 流動乾燥は40分間実施

【0063】

ます。

実験例1

実施例2で得られた圧搾脱水押出機による乾燥粉と、流動乾燥機による乾燥粉との特性を比較した。

【0061】品質は双方ともに良好であったが、流動乾燥機による乾燥粉は平均粒径340μmのままであるため、小粒フレーク状で平均粒径が850μmになる圧搾脱水押出粉に比べて微細であり、流动性に乏しく、プロッキング性にも劣っていた。また、この流動乾燥機による乾燥粉2000gまたは圧搾脱水による小粒フレーク状の乾燥粉2000gとメタクリル樹脂(アクリベット(登録商標)VH:三菱レイヨン(株)製品)2000gとを賦形のため混合物としたところ、流動乾燥機による乾燥粉は微粉状であるため粉塵の飛散が大きかったが、圧搾脱水による小粒フレーク状の乾燥粉では粉塵の飛散はほとんどなかった。

【0062】

【表1】

【表2】

表 2

	乳化剤		全透 (%)	収率 (%)	YI	アイソット 衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	金属腐食性
	物質名	添加量 (部)					
実施例 2	乳化剤 A	3.0	92.1	0.9	0.8	4.8	○
実施例 5	乳化剤 B *	3.0	92.5	1.0	0.8	4.7	○
実施例 6	N-ラウロイザルコシン酸 ナトリウム	2.85	91.8	1.1	0.8	4.6	△
実施例 7	パルチミン酸カリウム	3.25	92.1	1.1	1.0	4.7	△
実施例 8	ジオクチルスルホコハク酸 ナトリウム	2.70	92.3	1.0	0.9	4.8	△
実施例 9	ラウリル硫酸ナトリウム	2.75	92.0	1.2	0.9	4.7	△

乳化剤B* : モノ-n-ブチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムと
ジ-n-ブチルフェニルベンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムの
1 : 1 混合物

【0064】

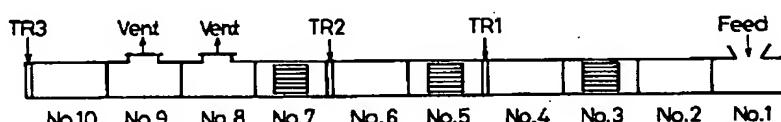
【発明の効果】本発明によれば、特定の空隙構造を持ちかつ微粉の割合が比較的少ないアクリル系多層構造ポリマーの凝固粉が得られ、この凝固粉は圧搾脱水押出機等の乾燥方法に適し、その乾燥効率が優れている。 *

* 【図面の簡単な説明】

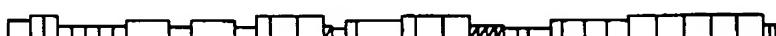
【図1】脱水速度の測定に用いた2軸スクリュー圧搾脱水押出機の概略構成図。

【図2】図1に示す押出機のスクリューの構成図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中内 純

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)5月18日

【公開番号】特開平8-245854

【公開日】平成8年(1996)9月24日

【年通号数】公開特許公報8-2459

【出願番号】特願平7-37108

【国際特許分類第6版】

C08L 51/00 LKS

【F I】

C08L 51/00 LKS

【手続補正書】

【提出日】平成9年12月26日

* 【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0049】

【補正対象項目名】0049 *

(イ) ロンガリット	0. 2部
脱イオン水	5部
(ロ) スチレン	11. 0部
アクリル酸ブチル	49. 0部
1, 3-ブチレンジメタクリレート	0. 2部
マレイン酸ジアリル	1. 0部
クメンハイドロバーオキサイド	0. 17部
乳化剤A	1. 8部

(C) 次に、上記反応器内に下記組成の混合物(ハ)を投入し、30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成の混合物(ニ)を3時間かけて滴下し、

さらに1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であり、粒子径は0.27μmであった。